

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 027 928 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
16.08.2000 Patentblatt 2000/33

(51) Int Cl.7: **B01J 23/745**, B01J 23/76,
B01J 37/34, C07C 5/333,
C07C 15/067

(21) Anmeldenummer: 00102083.3

(22) Anmeldetag: 03.02.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 10.02.1999 DE 19905392
10.07.1999 DE 19932362

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- Baier, Michael Dr.
68161 Mannheim (DE)
- Petersen, Hermann Dr.
67269 Grünstadt (DE)
- Wanjek, Herbert Dr.
67133 Maxdorf (DE)
- Walsdorff, Christian Dr.
67061 Ludwigshafen (DE)

(54) **Katalysator zur Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol**

(57) Katalysator, enthaltend Eisenoxid, wobei zur Herstellung des Katalysators ein Eisenoxid, das durch Sprühröstung einer Eisensalzlösung erhalten wurde,

eingesetzt wird, ein Verfahren zur Herstellung des Katalysators sowie ein Verfahren zur Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol in Gegenwart des Katalysators.

EP 1 027 928 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Katalysator, enthaltend Eisenoxid, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie ein Verfahren zur Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol in Gegenwart des Katalysators.

[0002] Zur Herstellung von Styrolkatalysatoren auf Basis Fe_2O_3 und K_2O werden in der Regel natürliche und synthetische Eisenoxide, wie $\alpha\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und Fe_3O_4 verwendet. Die synthetischen Eisenoxide werden in der Regel durch Fällen von Eisensalzlösungen und thermische Zersetzung hergestellt.

[0003] Neben den üblichen Eisenoxiden werden auch spezielle Eisenoxide oder modifizierte Eisenoxide als Eisenkomponente zur Herstellung von Dehydrierkatalysatoren beschrieben.

[0004] Die zur Herstellung der Dehydrierkatalysatoren nach EP-A 0 532 078 eingesetzte eisenhaltige Verbindung enthält 10 bis 100 Gewichtsprozent eines glimmerartigen Eisenoxids mit einer bevorzugten maximalen Plättchengröße von weniger als 100 μm .

[0005] Die US 5,023,225 beschreibt die Verwendung von Chrom-modifiziertem Eisenoxid zur Herstellung von Dehydrierkatalysatoren. Das rote Eisenoxid wird durch Mischen von gelbem Eisenhydrat mit Chromoxid oder einem Chromsalz und Erhitzen der Mischung hergestellt.

[0006] Die WO 96/18593 beschreibt einen eisenhaltigen Dehydrierkatalysator, dessen Eisenkomponente im Katalysator eine bimodale Porengrößenverteilung aufweist. Bevorzugt werden magnetische Eisenoxidverbindungen, wie Magnetit, eingesetzt.

[0007] Ein vorbehandeltes ("predoped") Eisenoxid wird nach WO 96/18458 verwendet. Die Vorbehandlung erfolgt mit einer Vorbehandlungssubstanz, die ein Element ausgewählt aus der Gruppe Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Mo, W, Mn, Tc, Re, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Bi, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu, enthält und Erhitzen der Eisenoxidsmischung auf mindestens 600°C. Anschließend erfolgt die Katalysatorformung.

[0008] Die WO 96/18594 beschreibt einen Eisenoxidskatalysator mit Eisenoxidteilchen, die eine mittlere längste Abmessung im Bereich von 2 bis 10 μm besitzen. Die mittleren Porendurchmesser liegen zwischen 0,22 und 0,30 μm , die Porenvolumen zwischen 0,16 und 0,22 cm^3/g . Zur Herstellung wurde ein durch Dehydratisierung eines gelben $\alpha\text{-Fe(OOH)}$ -Zwischenproduktes aus Eisenspänen hergestelltes Eisenoxid $\alpha\text{-Fe(OOH)}$ verwendet (Penniman Eisenoxid).

[0009] Die WO 96/18457 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Eisenoxidskatalysatoren, bei denen das Eisenoxid vor dem Mischen mit ein oder mehreren Promotoren zu Eisenoxidteilchen mit einer BET-Oberfläche von weniger als 1,9 m^2/g , einer Partikellänge von 0,3 - 3 μm und einer Partikelbreite von 0,2 - 2 μm umstrukturiert wird. Als Umstrukturierungsmittel werden Verbindungen der Elemente Mo, Cu, Ca, Zn, Mn, Sn, Ti, Bi, Co, Ce, W, Cr, Mg, und V verwendet.

[0010] Die genannten Katalysatoren benötigen als Rohstoffe Eisenoxide, die eine aufwendige Herstellung oder Modifizierung verlangen.

[0011] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, den genannten Nachteilen abzuwehren und einen preisgünstigen und einfach herzustellenden Katalysator zur Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol zu finden. Der Katalysator sollte insbesondere ein hohes Porenvolumen bei gleichzeitig hoher Aktivität, Selektivität und hoher mechanischer Stabilität aufweisen.

[0012] Demgemäß wurde ein Katalysator, enthaltend Eisenoxid, gefunden, wobei zur Herstellung des Katalysators ein Eisenoxid, das durch Sprühhöftung einer Eisensalzlösung erhalten wurde, eingesetzt wird.

[0013] Bevorzugt wird das eingesetzte Eisenoxid durch Sprühhöftung einer salzsauren, eisenchloridhaltigen Lösung nach dem Ruthner-Verfahren, wie es beispielsweise in EP-A 0 850 881 beschrieben ist, gewonnen.

[0014] Die durch Sprühhöftung von salzsauren eisenchloridhaltigen Lösungen hergestellten Eisenoxide besitzen in der Regel einen Restgehalt an Chlor. Dieser sollte unter 3000 ppm, vorzugsweise unter 2000 ppm und besonders vorzugsweise unter 1500 ppm liegen.

[0015] Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren eignet sich ein durch Sprühhöftung hergestelltes Eisenoxid mit einem Stampfgewicht im Bereich von 0,6 bis 1, bevorzugt 0,6 bis 0,8 g/cm^3 und einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 7, besonders bevorzugt 3 bis 5 m^2/g .

[0016] Das Porenvolumen der erfindungsgemäßen Katalysatoren beträgt mindestens 0,2 cm^3/g und liegt bevorzugt im Bereich von 0,25 bis 0,5 cm^3/g . Der mittlere Porendurchmesser (Medianwert) beträgt mindestens 0,3 μm und liegt bevorzugt im Bereich von 0,4 bis 0,8 μm .

[0017] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren enthalten in der Regel zusätzlich zum Eisenoxid mindestens eine Kaliumverbindung. Als Kaliumverbindung werden bevorzugt Kaliumcarbonat, Kaliumhydroxid oder Kaliumoxalat eingesetzt. Bevorzugt enthält der Katalysator 5 bis 40 Gew.-% Kalium, berechnet als K_2O .

[0018] Weiterhin kann der Katalysator einen oder mehrere der üblichen Promotoren zur Steigerung von Selektivität, Aktivität oder Stabilität in üblichen Konzentrationen enthalten. Als Promotoren eignen sich Verbindungen von Elementen ausgewählt aus der Gruppe Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Mo, W, Mn, Tc, Re, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Na, Cs, La, Li, Ge, Sn, Pb, Bi, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er,

Tm, Yb und Lu, die einzeln oder in Mischungen verwendet werden können. Bevorzugte Promotoren sind Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe Mg, Ca, Ce, V, Cr, Mo, W, Ti, Mn, Co und Al. Besonders bevorzugte Promotoren sind Mg, Ca, Ce, V, Cr, Mo und W. Die Katalysatoren können einen, bevorzugt zwei, insbesondere drei oder mehr Promotoren aus der Gruppe Mg, Ca, Ce, V, Cr, Mo, W enthalten. Die Promotoren werden bevorzugt in Mengen von jeweils 0 bis 15, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, berechnet als stabilste Oxide, zugesetzt.

[0019] Die erfindungsgemäß eingesetzten Eisenoxide können auch ganz oder teilweise die Kaliumverbindung oder die genannten Promotoren enthalten. Hierzu kann beispielsweise ein Teil der Kaliumverbindung und/oder ein Teil der Promotoren der zur Sprühhöftung verwendeten Eisensalzlösung zugesetzt werden.

[0020] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können nach den bekannten ein- oder mehrstufigen Herstellungsverfahren erhalten werden, beispielsweise wie in EP-A 0 195 252 oder EP-A 0 866 731 beschrieben. Hierzu kann das durch Sprühhöftung einer Eisensalzlösung erhaltene Eisenoxid alleine oder zusätzlich zu den üblichen natürlichen oder synthetischen Eisenoxiden, wie α -FeOOH, γ -FeOOH, α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ oder Fe₃O₄, eingesetzt werden. Der Anteil des durch Sprühhöftung einer Eisensalzlösung erhaltenen Eisenoxides beträgt 10 bis 100 Mol.-%, bevorzugt 50 bis 100 Mol.-%, bezogen auf alle eingesetzten Eisenverbindungen.

[0021] Die feinpulvrigen Katalysatorbestandteile können trocken gemischt oder in Wasser suspendiert und sprühtrocknet werden. Das trockene Pulver wird anschließend zu mechanisch stabilen Formkörpern tablettiert oder unter Zugabe von Wasser zu einer pastösen Masse angeteigt und zu Strängen extrudiert und abgelängt. Hierbei können Verformungshilfsmittel wie Stearate, Walocel, Graphit oder Stärke eingesetzt werden. Bevorzugt wird die Katalysatormasse zu Voll- oder Hohlsträngen mit einem Durchmesser von 2,5 bis 6 mm und einer Länge von 5 bis 50 mm verformt. Besonders bevorzugt werden Stränge mit sternförmigem Querschnitt, wie in Figur 1 abgebildet, und 3-mm-Vollstränge hergestellt.

[0022] Die Extrudate werden anschließend kontinuierlich oder diskontinuierlich bei Temperaturen in der Regel im Bereich von 80 bis 140°C getrocknet. Die getrockneten Formkörper können anschließend einstufig oder mehrstufig bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 1000°C getempert und/oder calciniert werden.

[0023] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen sich zur nicht-oxidativen Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere zur Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol. Hierbei wird im allgemeinen ein Gemisch aus Wasserdampf und Ethylbenzol im molaren Verhältnis im Bereich von 2 bis 20, bevorzugt im Bereich von 5 bis 15, und bei Temperaturen im Bereich von 500 bis 700°C über den Katalysator geleitet. Beim adiabaten Verfahren beträgt die Temperatur am Reaktoreingang in der Regel 600 bis 650°C und sinkt infolge der Endothermie der Reaktion auf 530 bis 570°C ab. Bevorzugt wird die Reaktion bei Atmosphärendruck oder darunter durchgeführt.

[0024] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren weisen ein großes Porenvolumen auf. Dadurch wird das Litergewicht des Katalysators auf unter 1,3 kg/l, gemessen an 3 mm-Vollstrangkatalysatoren verringert, ohne die Aktivität und Selektivität zu erniedrigen. Gleichzeitig ist die Schnitthärte mit über 20 N für den technischen Einsatz ausreichend.

Beispiele

Beispiel 1

[0025] 900 g Eisenoxid Hoogovens RIO-200 (Fa. Hoogovens Staal BV) wurden zu einer Suspension aus 168 g K₂CO₃, 200 g Ce₂(CO₃)₃, 46 g CaCO₃, 29 g MoO₃ und 61 g basischem Magnesiumcarbonat (4MgCO₃·xMg(OH)₂·4H₂O) in 4,3 l Wasser unter Rühren zugegeben. Die Sprühmaische wurde anschließend bei einem Feststoffgehalt von 25 Gew.-% sprühtrocknet. Das erhaltene Sprühpulver mit ca. 340 ml Wasser innerhalb 30 Minuten zu einer pastösen Masse verarbeitet und in einer Strangpresse zu zylindrischen Vollsträngen von 3 mm Durchmesser geformt und in ca. 10 mm lange Stücke geschnitten. Die Katalysatorstränge wurden anschließend in einem Umluftofen 1 Stunde bei 120°C getrocknet und in einem Calcinerofen zunächst 2 Stunden bei 300°C und dann 1 Stunde bei 875°C calciniert.

Vergleichsversuche V1 bis V3

[0026] Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß als Eisenoxid folgende synthetische Eisenoxide in gleichen Mengen eingesetzt wurden.

V1	gefälltes α -Fe ₂ O ₃	Bayferrox 1360
V2	synthetisches γ -Fe ₂ O ₃	Bayferrox E AB 21 bzw.
V3	gefälltes α -Fe ₂ O ₃	Bayferrox 720 N

[0027] Die an den Katalysatorsträngen gemessenen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt:

Beispiel 2

[0028] 900 g Eisenoxid Hoogovens Rio-250 (Fa. Hoogovens Staal BV) wurden unter Rühren zu einer Suspension aus 168 g Pottasche, 249 g $\text{Ce}(\text{CO}_3)_3$, 34 g Weißkalkhydrat, 35 g Ammoniumheptamolybdat und 26 g Magnesit in 4,3 l Wasser zugegeben. Das erhaltene Sprühpulver wird mit ca. 500 ml Wasser innerhalb von etwa 30 min. zu einer pastösen Masse verarbeitet, zu zylindrischen Vollsträngen von 3 mm Durchmesser verformt und anschließend zu ca. 1 cm langen Stücken abgelängt. Die Katalysatorstränge wurden anschließend 1 h bei 120°C getrocknet und in einem Calciniertrockenofen zunächst 2 Stunden bei 300°C und dann 1 Stunde bei 875°C calciniert.

Vergleichsversuch V4

[0029] Beispiel 2 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß anstelle des Rio-250 Eisenoxids das Eisenoxid Bayferrox 1360 verwendet wurde.

[0030] Die Katalysatoren B1 und V1 bis V3 wurden am Katalysatorsplitt getestet. Dafür wurden Splitt-Fractionen mit 0,5 bis 0,7 mm Teilchendurchmesser in Rohrreaktoren eingebaut, die durch Salzsäure isotherm beheizt wurden, und bei Normaldruck mit einer LHSV von 1,46/h und einem D/EB von 1,25 kg/kg getestet. Die zugehörigen Performance-Werte sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

[0031] Die Katalysatoren B2 und V4 wurden außer am Splitt auch am Vollstrang getestet. In den Vollstrang-Tests wurden 250 ml des betreffenden Katalysators in einen isothermen Rohrreaktor mit 30 mm Innendurchmesser gefüllt. Die Katalysatoren wurden bei einem Druck von 0,4 bar mit einer LHSV von 0,45/h bei D/EB 1,25 kg/kg und D/EB 1,45 kg/kg getestet. Nach 10 Tagen hatten die Katalysatoren ein stabiles Umsatz- und Selektivitäts-Niveau erreicht und die Zusammensetzung des flüssigen und gasförmigen Austrags wurde bilanziert.

[0032] Das Stampfgewicht (Litergewicht) wurde gemessen mit einem Stampfvolumeter JEL der Fa. Engelsmann (Ludwigshafen). Vor der Messung der Stampfdichte wurden die Stränge 750 mal gestampft. Das Schüttgewicht ist das Gewicht vor dem Stampfen der Stränge. Die Porenvolumen wurden nach DIN-Norm 66133 bestimmt.

[0033] Der Kontaktwinkel des Quecksilbers bei der Bestimmung des mittleren Porendurchmessers betrug 140° (DIN 66133).

[0034] Zur Bestimmung der Schnitthärte wurde mit einer Schneide von 0,3 mm eine zunehmende Belastung auf das Extrudat ausgeübt, bis dieses zerschnitten war (Gerät der Fa. Zwick (Ulm). Aus 25 Strängen wurde der Mittelwert gebildet.

Tabelle 1:

Eigenschaften der Katalysatoren					
Katalysator		B1	V1	V2	V3
Schüttgewicht	kg/l	0,870	1,126	0,994	0,900
Stampfgewicht	kg/l	0,978	1,26	1,107	1,008
BET-Oberfläche	m ² /g	3,4	2,6	6,8	6,9
Porenvolumen	g/cm ³	0,38	0,23	0,30	0,35
Mittlere Porendurchmesser (Medianwert)	µm	0,65	0,38	0,20	0,30
CeO ₂ -Kristallitgröße	nm	24	24	23	25
Schnitthärte	N	27	75	30	34

Tabelle 2:

Temp.	Katalysator	B1	V1	V2	V3
560°C	Umsatz [%]	27,9	29,1	25,3	24,7
	Selektivität [%]	97,7	97,7	97,4	97,7
	Styrolanteil [Gew.-%]	26,9	28,1	24,3	23,8
580°C	Umsatz [%]	40,7	40,1	37,2	35,6
	Selektivität [%]	97,1	97,3	97,0	97,3

Tabelle 2: (fortgesetzt)

Temp.	Katalysator	B1	V1	V2	V3
	Styrolanteil [Mol.-%]	39,1	38,7	35,7	34,3
600°C	Umsatz [%]	54,5	50,8	48,1	50,3
	Selektivität [%]	96,2	96,4	96,5	96,4
	Styrolanteil [Mol.-%]	52,1	49	46,0	48,1
630°C	Umsatz [%]	71,5	68,7	66,7	67,5
	Selektivität [%]	94,0	95,4	94,8	94,6
	Styrolanteil [Mol.-%]	67,4	65,6	63,3	63,8

[0035] Die Eigenschaften und Performance-Daten der Katalysatoren B1 und V2 sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3:

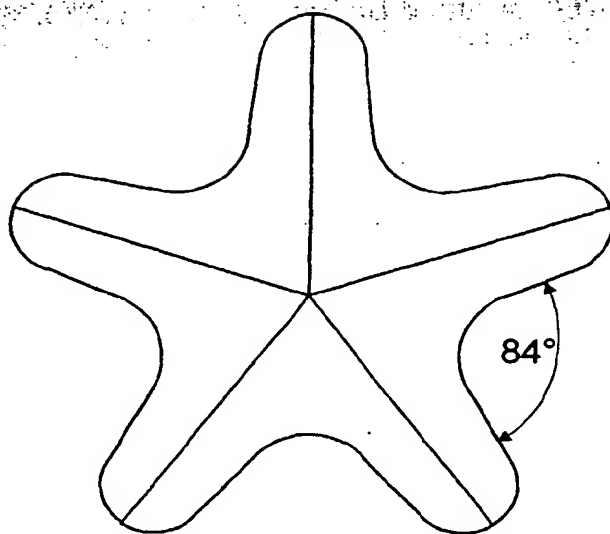
Eigenschaften und Performance der Katalysatoren B2 und V4		
	B2	V4
Schnitthärte	44N	57N
Stampfgewicht	1,142 kg/l	1,304 kg/l
BET-Oberfläche	2,9 m ² /g	2,5 m ² /g
Porenvolumen	0,28 ml/g	0,22 ml/g
Mittlerer Porendurchmesser	0,48 µm	0,40 µm
Performance am Vollstrang H ₂ O/EB = 1,45 kg/kg; 0,4 bar:		
U (600°C)/S (600°C)	80,4 %/94,8 %	79,7 %/94,7 %
U (575°C)/S (575°C)	69,8 %/96,4 %	65,8 %/96,8 %
U (550°C)/S (550°C)	50,8 %/97,7 %	44,5 %/97,9 %
H ₂ O/EB = 1,25 kg/kg; 0,4 bar:		
U (575°C)/S (575°C)	68,8 %/96,1 %	65,1 %/96,6 %
U (590°C)/S (590°C)	75,5 %/95,2 %	73,3 %/95,7 %
U (600°C)/S (600°C)	79,4 %/94,6 %	78,6 %/95,0 %
Performance am Splitt (H ₂ O/EB = 1,25 kg/kg; 1 bar)		
U (560°C)/S (560°C)	31,2 %/97,4 %	26,6 %/97,7 %
U (580°C)/S (580°C)	44,6 %/96,7 %	38,0 %/97,3 %
U (600°C)/S (600°C)	57,9 %/95,9 %	50,1 %/96,7 %
U (610°C)/S (610°C)	65,2 %/95,5 %	54,2 %/96,4 %
U (630°C)/S (630°C)	74,3 %/93,5 %	65,9 %/95,3 %

Patentansprüche

- Katalysator, enthaltend Eisenoxid, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des Katalysators ein Eisenoxid, das durch Sprühhöftung einer Eisensalzlösung erhalten wurde, eingesetzt wird.
- Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Eisenoxid durch Sprühhöftung einer salzsauren eisenchloridhaltigen Lösung nach dem Ruthner-Verfahren gewonnen wurde.

EP 1 027 928 A1

3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Eisenoxid ein Stampfgewicht im Bereich von 0,6 bis 1 g/cm³ und eine spezifische Oberfläche im Bereich von 1 bis 10 m²/g aufweist.
4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Porenvolumen des Katalysators mindestens 0,2 cm³/g beträgt.
5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Porendurchmesser (Medianwert) des Katalysators mindestens 0,3 µm beträgt.
6. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend zusätzlich mindestens eine Kaliumverbindung.
7. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend zusätzlich mindestens einen Promotor, ausgewählt aus Verbindungen der Gruppe Mg, Ca, Ce, V, Cr, Mo, W.
8. Katalysator nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Teil der Kaliumverbindung oder ein Teil der Promotoren der Eisensalzlösung für die Sprühhüstung zugesetzt wurde.
9. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man ein durch Sprühhüstung einer wässrigen Eisenlösung erhaltenes Eisenoxid einsetzt.
10. Verfahren zur Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol, dadurch gekennzeichnet, daß die Dehydrierung in Gegenwart eines Katalysators gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 durchgeführt wird.



Querschnitt durch Sternkontakt

Maßstab 10:1

(Nach Ausmessen mehrerer Kontaktkörner)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 00 10 2083

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 239 (C-367), 19. August 1986 (1986-08-19) & JP 61 072601 A (NIPPON MINING CO LTD), 14. April 1986 (1986-04-14) * Zusammenfassung *	1-5,7,9	B01J23/745 B01J23/76 B01J37/34 C07C5/333 C07C15/067
X	EP 0 894 528 A (SUED CHEMIE MT SRL) 3. Februar 1999 (1999-02-03) * das ganze Dokument *	1,3-8,10	
D,X	EP 0 850 881 A (RUTHNER MICHAEL JOHANN DIPL IN) 1. Juli 1998 (1998-07-01) * das ganze Dokument *	1-5,9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			B01J C07C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 30. Mai 2000	Prüfer Zuurdeeg, B
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03 82 (P4C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 2083

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

30-05-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 61072601	A	14-04-1986	KEINE		
EP 0894528	A	03-02-1999	IT	1293531 B	01-03-1999
			AU	7859198 A	11-02-1999
			BR	9802810 A	21-12-1999
			CN	1207330 A	10-02-1999
			CZ	9802377 A	17-02-1999
			HR	980418 A	30-06-1999
			HU	9801740 A	28-05-1999
			JP	11104494 A	20-04-1999
			NO	983541 A	02-02-1999
			PL	327785 A	15-02-1999
			SK	102598 A	13-04-1999
EP 0850881	A	01-07-1998	CA	2226428 A	27-06-1998
			US	5911967 A	15-06-1999

EPO FORM P4481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)